

半金属, グラファイトおよび雲母類の劈開面の STM, AFM および LEED による観察と評価

杉 田 利 男・吉 田 巖*

東京理科大学工学部 162 東京都新宿区神楽坂 1-3
*東京理科大学基礎工学部 278 千葉県野田市山崎 2641

(1995年 8 月 1 日受理)

Studies of Cleaved Surfaces of Layered Semi-Metals, Graphite and Phyllosilicates

Toshio SUGITA and Iwao YOSHIDA*

Department of Electrical Engineering, Science University of Tokyo
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162

*Faculty of Engineering, Science University of Tokyo
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278

(Received August 1, 1995)

層状物質は、劈開が容易で、原子尺度にて平坦な表面が得られ、STM, AFM の試料として最適なので、多数の研究が発表されている。本論文では、半金属 (As, Sb, Bi, Te), グラファイトおよびフィロシリケート (タルク, 雲母) の劈開面の STM, AFM による研究状況をレビューした。しかし、これまでに報告されている STM, AFM の観察像は、それらの結晶学的構造と一致しない場合が多い。筆者らは、この原因は、「層状物質表面はガス吸着に対して不活性である」とする点にあるとして、高純度アルゴン雰囲気中で、結晶を劈開し、かつ STM, AFM の像を観察することを計画し、実行した。その結果、グラファイト表面で六員環構造が、また、白雲母の劈開面ではケイ酸四面体の O^{2-} イオンの三角形配列が明確に観察される、など結晶学的原子配列とよく一致する STM, AFM 像を観察できることが確かめられた。

1. は じ め に

本稿では、層状物質である V 族元素のヒ素、アンチモン、ビスマスおよび VI 族のテルル、IV 族元素のグラファイト、そして、雲母やタルクなどの絶縁物質を含むフィロシリケートについて、STM, AFM, LEED による実験的研究の現状を述べる。ただし、以下に記す理由もあり、筆者らの研究を中心にした記述となったことに理解をいただきたい。

層状物質は、劈開が容易で、原始的尺度にて平坦な表面が得られることから STM, AFM の試料として最適である。また、これらの表面は学問的、実用的な面から興味が多いので、多数の研究が発表されている。しかしそこで報告されている STM, AFM の観察像はその表面の

結晶学的構造と一致していない場合が多い。そして、その原因を STM, AFM の“探針の問題”あるいは“分解能の問題”などとして論じられているようである。

筆者らは、層状物質表面を含め、固体表面へのガス吸着を長く研究してきた。この立場からすると、層状物質の STM, AFM 研究の分野で、ガス吸着についての留意が少なすぎる感がある。層状物質表面は一般に「van der Waals 力が作用するガス不活性 (inert) な表面」と考えられているようである。van der Waals 力は非極性分子と非イオン性固体表面間に作用する力で、物理吸着の主体である。グラファイト面上の希ガスの吸着がその例とされる。この場合の吸着エネルギーは He, Ne, Ar, Kr で、それぞれ、0.34, 0.83, 2.7 および 3.9(kcal/mol) と測定されている¹⁾。値の最も大きい 3.9kcal/mol の Kr の

場合でも、室温にて、グラファイト面上での吸着滞在時間は約 10^{-10} 秒と算出され²⁾、吸着層は形成されないのである。しかし、吸着ガスが有極性や、活性ガスでは、水蒸気で $8 \sim 10 \text{ kcal/mol}$ 、酸素では、その吸着初期のエネルギーは 72 kcal/mol にもなる（その後、約 4 kcal/mol に急減）と測定されている^{3,4)}。これから、グラファイト上の吸着第1層の酸素は CO または CO_2 の状態にあるものと考えられている⁵⁾。

したがって、大気中で層状物質の結晶を劈開すると、水や酸素の吸着層の形成の可能性が大きい。そこで、筆者らは、高純度アルゴン雰囲気内で結晶の劈開を行い、かつSTM像、AFM像を観察する実験を計画し、実行した*。これによって層状物質の清浄表面が得られると期待したからである。実験の結果は、以下に述べるごとくで、結晶学的構造によく合致するSTM像、AFM像を観察することができた。

2. V 族元素：ヒ素 (As), アンチモン (Sb), ビスマス (Bi)

2.1 ヒ素 (As)⁷⁾

実験に使用する試料結晶は、できるだけ結晶学的に整ったものと考えて福井県赤谷鉱山産で、菱面体形微結晶の金米糖状集合体を使用した。この金米糖状Asは、本邦産鉱物標本としては世界的に著名なものとなっている^{8,9)}。この金米糖状突起物はAs結晶のc軸が放射状に配列したもので、これを打ち割ると、(0001)面が完全劈開面として得られる。

(1) STM 像

高純度アルゴンガスを流したグローブバック内に、試料結晶、劈開器具、およびSTM測定槽を収納しておき、このバック内で試料結晶を劈開してSTM測定槽内にセットした。そして、静かにアルゴンガスを流入させながらSTM像を観察した。使用したSTMは小坂研究所製—STM-1000で、STM走査部の試料室に高純度アルゴンガスを流入できるよう改良されている。こうして得られたAs劈開面のSTM像を図1に示す。このSTM像では多くのクレーターが六方晶系に配列しており、その中心間距離は約 $3.7 \text{ \AA}$ である。

(2) 結晶構造

Asは層状構造をしているが、その単層は図2(b)のように平面を上、下に屈曲させたような形状である¹⁰⁾。図中5で示したAs原子に注目すると、同一層を構成する3個の原子5', 6', 8'と結合している、図2(a)は劈開面を上方から見た原子配列で、上位面原子は格子間隔

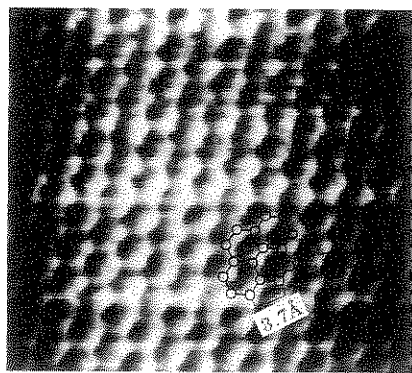


図1 ヒ素(0001)劈開面のSTM像(濃淡図)

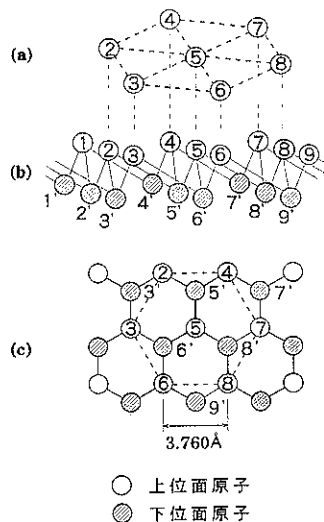


図2 ヒ素の結晶構造：(a)上面図(上位面のみ)，(b)単層の横断面図，(c)上面図(上位面と下位面)

$3.760 \text{ \AA}$ にて六方晶系に配列する。結晶学での格子間隔はこの値である。図2(c)はやはり上方から見た原子配列であるが、上位面原子のほか下位面原子(ハッチング丸)を考慮に入れた原子配列である¹¹⁾。下位面原子(ハッチング丸)も同様に $3.760 \text{ \AA}$ の原子間隔にて六方晶系に配列している。したがって、上位面原子と下位面原子は図2(c)に示すような小さな六員環(たとえば2, 3', 3, 6', 5, 5')を形成している。

この図2(c)の構造をSTM観察像(図1)と比較すると、上位面原子は強い輝点に、下位面原子は弱い輝点に、そしてクレーターの暗部は六員環の中央に、それぞれ対応していることがわかる。したがって、アルゴン気中で劈開したAs(0001)面の原子配列は、結晶学による原子配列とよく合致しているといえる。

劈開を空気中で行った場合は、トンネル電流が変動し

* イオン結晶、金属でもArの吸着エネルギーはグラファイトの場合とはほぼ同じである⁶⁾。

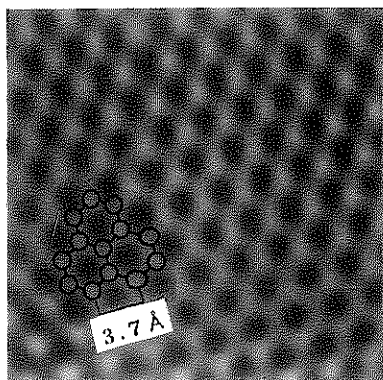


図3 ヒ素(0001)劈開面のAFM像(アルゴン雰囲気中)

てSTM像は観察できない。この原因は劈開面に空気中の酸素や水蒸気が吸着するためと思われる。

(3) AFM像

アルゴン中で劈開したAs(0001)面のAFM像(濃淡図)を図3に示す。測定時の条件は、 1×10^{-9} Nの斥力一定モード、カンチレバーのバネ定数0.09 N/m、走査速度32 Hz、走査サイズ5 nm×5 nm、探針はSi₃N₄製である。そして、AFM観察像をFFT処理し、明瞭に現れた6個のスポットから抽出した逆変換像を求めたものである。この図3から輝点は約3.7 Åの格子間隔で六方晶系に配列していることがわかる。ラインプロファイルを計測した結果、輝点の中心間距離は3.7 Åと求まり、上述の結晶学での格子定数と合致している。使用したAFMはセイコー電子工業KK製SPI-3700である。

2.2 アンチモン(Sb)およびビスマス(Bi)

天然産のアンチモン鉱およびビスマス鉱からアルゴン気中で(0001)劈開面を切り出し、アルゴン気中で観察したSTM像はAsの場合と類似している。SbおよびBiの場合クレーター間隔はそれぞれ約4.3 Åと4.5 Åで、いずれもそれぞれの結晶学的間隔である4.301 Åと4.55 Åに合致している。これら、As, Sb, Biの(0001)劈開面についてのSTM像、AFM像は筆者ら以外に、これまでに報告されていない。

3. VI族元素：テルル(Te)^{7,12)}

Te原子は2個のTe原子と結合し、無限らせん鎖を形成する。これららせん鎖がvan der Waals力にて互いに結合して、六方晶系結晶を構成している。この結晶の劈開はc軸方向で、その劈開面は(10 $\bar{1}$ 0)となる。高純度Ar気中で劈開した面ではTe原子が $a=4.5$ Å, $c=5.9$ Åの矩形格子状に存在することがSTM, AFMで観測された。

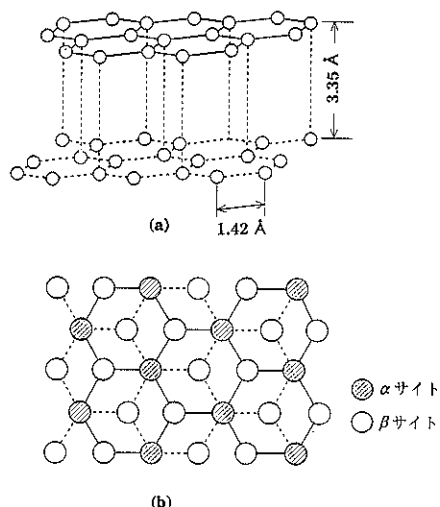


図4 (a) グラファイトの結晶構造(立体的),
(b) α サイトと β サイト(平面図)
実線は上層, 点線は下層

4. グラファイト

(1) 結晶構造— α サイト原子と β サイト原子

グラファイトは導電性があり、劈開も容易ということでSTM試料として最適である。このためSTMの研究初期からHOPG(高配向パイロテイクグラファイト)が盛んに用いられてきた。ところが、そこで観察されたSTM像は、われわれが結晶学的構造として周知の炭素六員環像(原子間距離1.42 Åをもつハネカム像)[図4(a)]ではなくて、輝点が約2.5 Åの間隔をもつ六方晶系像(通称三角パターン)であった¹³⁻¹⁶⁾。

この点は興味ある問題で、実験的にも理論的にも多数の研究がなされた。そして、六員環像でなくて、六方晶系像が得られる理由として、C原子は六員環構造において、その占める位置によって2種類があるためと考えられた。グラファイトの各層は3.35 Åの距離にて、van der Waals力程度の弱い力で積層されているが、上層に対し、下層では、その六員環構造がx方向に1/3, y方向に2/3だけ平行移動している。このため、上層の六員環構造のC原子のなかで、直下に下層の六員環構造のC原子が存在するものと、しないものとに分かれる。前者を“ α サイト原子”，後者を“ β サイト原子”と名付けられた¹⁷⁾[図4(b)]。 β サイト原子は層間の結合にあずかっていないが、 α サイト原子は結合にあずかり、電子雲は下方に伸びているであろう。そこで、STM像には β サイト原子が反映されているとすれば、六員環炭素原子は一つ置きに輝点となって見え、結局、格子間隔2.5 Åの六方格子像(三角パターン)が観測されることとなる。

ところで、三角パターンを観察している報告を検討してみると、多くの場合にグラファイトの劈開を空気中で行っている。“グラファイト表面は不活性”という考えを前提としているためであろう。筆者らは、1で述べたように大気中の劈開では、水や酸素の吸着の可能性があると考え、高純度アルゴンガス雰囲気内で結晶を劈開し、STM像を観察することとした。

(2) 高純度アルゴン雰囲気中のSTM像¹⁸⁾

試料は人工物である HOPG, kish グラファイトと天然産グラファイトを用い系統的な研究を行った。ここでは、紙面の関係で天然産結晶の場合のみを記す。

天然産グラファイトは、直径 2~10mm、厚さ 0.1~0.2mm の薄片状で、南アフリカ産の 100×100×100mm 大の方解石の結晶粒界中に点在している。この薄片状グラファイトを方解石から取り出し、直ちに、高純度アルゴンの雰囲気中で劈開し、グラファイト (0001) 面を作成する。そして、これを STM 試料台に取り付け、アルゴン気流を静かに流入しながら STM 像を観察した。STM は前記した小坂研究所製である。tip は Pt 針で、50mV のバイアス電圧、1nA の定電流モードにて観察した。こうして得られたグラファイト (0001) 面の 20×20Å スケールの STM 像を図 5 に示す。この像は六員環像であって、三角パターンではない。隣接する六員環像の中心間距離を測ると、約 2.5Å となり、結晶学的な値 2.46Å と一致する。

(3) 空気あるいは酸素中での STM 像¹⁹⁾

アルゴン気中で劈開したグラファイト面の STM 像を観察し、図 5 に示す STM 像を得た後、アルゴンガスの送入をやめ、探針をトンネル領域から離脱させる。スキャナーヘッドを外し、試料室内に大気を導入する。この状態で再びユニットをセットし、探針をトンネル電流が流れるまで接近させて STM 像を観察した。この STM 像を図 6 に示すが、単位格子が約 2.5Å の三角パターン像となっている。なお、空気の代わりに酸素ガスを流入しても、六員環像は直ちに三角パターン像に変化する。この三角パターンは試料を昇温し吸着ガスを脱離させると元の六員環像に戻ることも確かである。真空中で試料を 450℃ に昇温してから室温にてアルゴン気中で STM 像を観察すると六員環像に戻っている。上記の実験結果を要約すれば、アルゴン気中で劈開した“清浄な表面の”STM 像は六員環像で、結晶学的原子像と一致しており、また、この“清浄表面”に空気あるいは酸素を触れさせると、直ちに三角パターン像に変わるということである。これまでの研究報告を点検してみると、六員環像支持派が存在しているように見える^{20~24)}。Marti²⁰⁾らはグラファイト面をパラフィン油で被い、AFM 像を観察

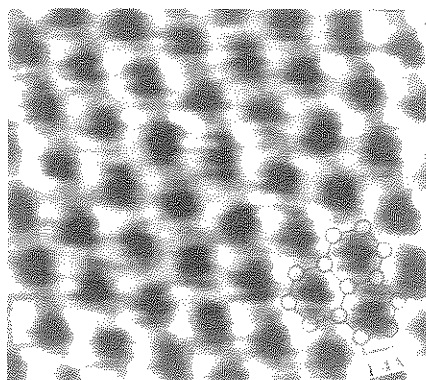


図 5 天然グラファイトの (0001) 劈開面の STM 像 (濃淡図) (アルゴン雰囲気中)

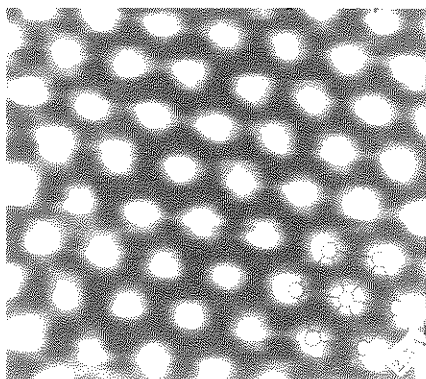


図 6 アルゴン雰囲気中で劈開した天然グラファイト (0001) 劈開面を大気にさらした場合の STM 像 (濃淡図)

した。油中なので、歪んでいるが六員環らしい像が記載されている。

S. Gwo²³⁾らは、超高真空中で STM 像を観察し、三角パターン像を得ているが、バイアス電圧が -0.55V のときは α サイト、+0.05V のときは β サイトによるもので、この両者を重畳させると六員環像になると記している。

(4) グラファイト (0001) 劈開面の LEED 像²⁵⁾

固体表面でのガス吸着は LEED にて解明できる。アルゴン雰囲気中で劈開し、 10^{-5} Pa の真空槽内で観察した天然グラファイト (0001) 劈開面の LEED 像は明瞭な六方晶系パターンで、このパターンから求まる格子定数は約 2.5Å である。使用した LEED 装置は Varian 社製ディスプレイ型である。つぎに、真空槽に 3×10^{-2} Pa の圧力にて酸素を 1 分間導入すると酸素が $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ に吸着したことを示すパターンとなる。さらに、酸素吸着量を増やすと (2×1) パターンが、そして最終的には輝度の低い (1×1) パターンが観察される。空気を導入した場合

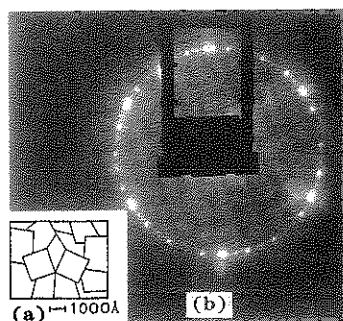


図7 (a) HOPG表面の模式図と (b) 劈開面の LEED パターン (アルゴン雰囲気中で劈開)

も、これら中間パターンを経由して最終的に輝度の低い(1×1)パターンが得られる。これら輝度の低い(1×1)パターンは、吸着ガスが六方晶系に吸着していることに対応している。これらのことから、アルゴン雰囲気中で劈開したグラファイトは清浄表面(すなわち六員環表面)であり、これに酸素あるいは空気を触れさせると、最終的には六方晶系のガス吸着表面になり、これがSTM像における三角パターンに対応していると考えられる。

(5) グラファイト試料の問題

数 mm 大のグラファイトの単結晶を入手するのはむずかしいので、多くの研究で HOPG が用いられている。HOPG は熱分解黒鉛であり、一つの微結晶は1辺が約 1000 Å 程度の薄板状で、これが“たたみいなし”状に重畳されている²⁶⁾。この状態の模式図を図 7(a) に示したが、筆者らの観察した HOPG 劈開面の LEED パターンは図 7(b) のごとくである。LEED のビーム径(約 1 mmφ)の範囲で、多数の単結晶面がアトラングムに存在していることを示している。そのサイズから、STM, AFM の分野では単結晶とみなせるであろうが、それでも結晶粒界、格子欠陥が存在し、さらに単結晶板の重畳による傾斜などが STM, AFM の観察に微妙な影響を与えていると思われる。筆者らも、試料を HOPG からスタートし、Kish グラファイト、天然グラファイトと進んだのでとくにこの感が深い。さらに付記するならば、本稿に記した方解石中のグラファイトでも、その取り出しは実験直前に行うのが良いということである。以前に取り出し大気中に保存したものは、ベストな STM 像が得られないのである。これは空気(たぶん酸素)がグラファイト層間にインターカレーションするためと思われる。

5. 雲 母

白雲母は身近な物質で、絶縁体かつ平坦な劈開面が容易に得られるので、AFM 研究には好適である。そこで多くの口頭発表がなされるが、論文としての発表は意外

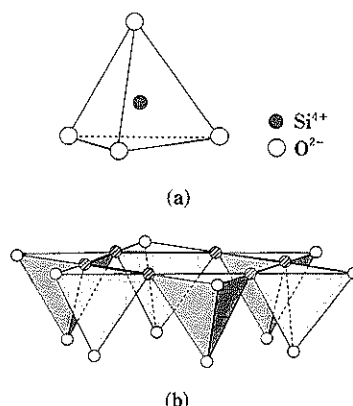


図8 (a) ケイ酸四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ の構造と、(b) ケイ酸四面体の網状配列

と少ない。また、原子レベルでの分解能にて、結晶学的原子配列と一致する AFM 像の報告は、まだなされていない。

そこで筆者らは、アルゴン気中で劈開の手法を用い、雲母とその類縁物質を含めたフィロシリケートについて系統的に研究した^{27,28)}。

5.1 フィロシリケートにおける原子配列²⁹⁾

フィロシリケートはケイ酸塩のうち、層状構造をもつものの総称である。ケイ酸塩とは、ケイ酸イオン $[\text{SiO}_4]^{4-}$ が、他の陽イオンと結合して、「塩」を形成している物質である。このケイ酸イオン $[\text{SiO}_4]^{4-}$ は、図 8(a) に示すように正四面体の形をもち、四つの頂点にそれぞれ O^{2-} イオンが、そして、中心に Si^{4+} が存在している。このため、ケイ酸イオンをケイ酸四面体と呼んでいる。ケイ酸イオンすなわちケイ酸四面体の O^{2-} イオンは別のケイ酸四面体に共有されることで、ケイ酸四面体間の結合を生ずる。その結合のされ方で、複合形、鎖状、環状、平面網状、立体網状のケイ酸塩が生ずる。平面網状の場合が層状ケイ酸塩すなわちフィロシリケートである。図 8(b) に、フィロシリケートにおけるケイ酸四面体の配列を示す。ケイ酸四面体の底面を構成する三角形の各頂点に位置する O^{2-} イオンが共有されて、「ケイ酸四面体の六員環」が形成される。これは平面網状なので「シート」と呼ばれる。この「シート」のケイ酸四面体には、結合にあずかっていない孤立の O^{2-} イオンが一つずつある。これらは、別のシートの孤立 O^{2-} イオンと、OH, Mg, Al のイオンを介して結ばれる。この2枚のシートによるサンドイッチ状構造は「層」と呼ばれ、この「層」が一つの単位として積層される。そして、この積層のされ方で、いろいろな種類のフィロシリケートが形成されるのである。図 9 に示すように、タルクとパ

	名称	タルク (talc)	金雲母 (phlogopite)	緑泥石 (chlorite)	ブルーサイト (brucite)
Mg 系	組成	$Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$	$KMg_3(OH)_2(AlSi_3O_{10})$	$MgAl(OH)_2(AlSi_3O_{10})$	$Mg(OH)_2$
	特徴	劈開面はケイ酸四面体の六員環構造	タルク構造の2層間に K^+ が存在	タルク構造の2層間にブルーサイトが存在	劈開面は (OH^-) が格子間隔 3.1 Å で六方晶系に配列
Al 系	名称	パイロフィライト	白雲母 (muscovite)		
	組成	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	$KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$		
	特徴	劈開面はケイ酸四面体の六員環構造	タルク構造の2層間に K^+ が存在		

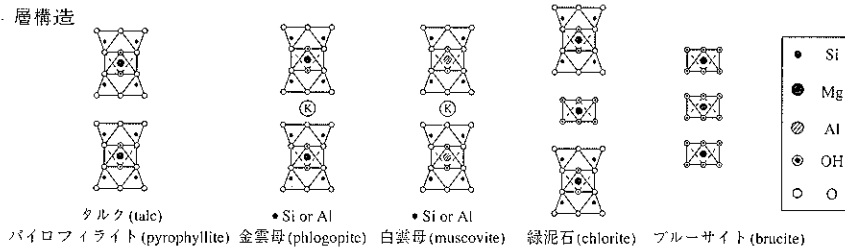


図9 実験を行ったフィロシリケートの種類とその層構造

イロフィライトは、上記の「層」の単純な積層で形成されている。また、金雲母と白雲母では「層」の積層の間に K^+ イオンが存在している。そして、緑泥石では層間にブルーサイトのシートが一枚存在している。

5.2 タルク²⁷⁾とパイロフィライト

タルクとパイロフィライトはもっとも単純な「層」の積層で形成されているので、層間の結合力は弱い。パイロフィライトは電子顕微鏡サイズの微少結晶でしか入手できないので AFM 試料にならない。タルクは AFM 試料とするには十分なサイズの結晶が入手できる。劈開は層間結合が弱いのできわめて容易で、セロテープにて結晶面のはくりを行えばよい。この劈開面には、「ケイ酸四面体の六員環」が観察されるはずである。

(1) AFM 像

ロシア共和国、ウラル産出のタルク結晶をアルゴン雰囲気中で劈開し、かつアルゴン雰囲気中で AFM 像を観察した。図10は $1 \times 10^{-9} (N)$ の斥力一定モードで観察した AFM 像である。輝点が $2.8 \text{ \AA}$ の間隔をもつ正三角形に配列しており、かつ、それらが六員環を形成した構造となっている。タルク劈開面の結晶構造に基づいて作成した O^{2-} イオンの配列パターンを AFM 像に重ねると、輝点と O^{2-} イオンの配列は十分な分解能をもって非常によく合致していることがわかる。これまでに、「ケイ酸四面体の六員環」をこのように明確に示す AFM 像は報告されていないと思われる。

(2) LEED 像

アルゴン雰囲気中で劈開したタルク結晶の LEED パターン (加速電圧 90V) は輝点が六方晶系に配列しており、輝点間隔は $5.3 \text{ \AA}$ となっている。したがって、この

パターンは、「ケイ酸四面体の六員環」構造の LEED パターンと考えられ、アルゴン雰囲気中で形成したタルク劈開面は清浄面であることを示している。

5.3 白雲母²⁷⁾

(1) 層構造

白雲母の層構造は複雑と考えられているようであるが、図9ならびに図11に示すごとく^{30,31)}、タルクの層間に K^+ イオンが存在していると考えればよく理解できる。「ケイ酸四面体の六員環」シートの間に挟まれた K^+ イオンは、上側シートの6個の最近接 O^{2-} イオンから、下側シートの6個の最近接 O^{2-} イオンからの引力を受けている。したがって白雲母における劈開は、積層間、すなわち K^+ イオンの存在する場所 (矢印) で行われる。このため、劈開面の原子配列は2種類が存在する可能性がある。第1は、劈開の際に K^+ イオンが持ち去られる場合で、劈開面はタルクにおける同じ原子配列となる。第2は、 K^+ イオンが劈開面に残留している場合で、劈開面は K^+ イオンが $5.2 \text{ \AA}$ の格子間隔にて六方晶系に配列しているものとなる。

(2) AFM 像

筆者らは、国産の良品の天然産白雲母を使用し、アルゴン気中で劈開し、アルゴン雰囲気内で AFM 観察を行った。実験条件は $1 \times 10^{-8} (N)$ の斥力一定モードである。その結果、劈開面の AFM 像として上記の2種類-「ケイ酸四面体の六員環」像と六方晶系像-が観察されたのである。十数回の実験を繰返した結果、得られた代表的 AFM 像を図12と図13に示す。前者では、輝点が一辺 $2.8 \text{ \AA}$ の正三角形に並び、かつ、その正三角形が六員環状に配列している。この像ではケイ酸四面体の

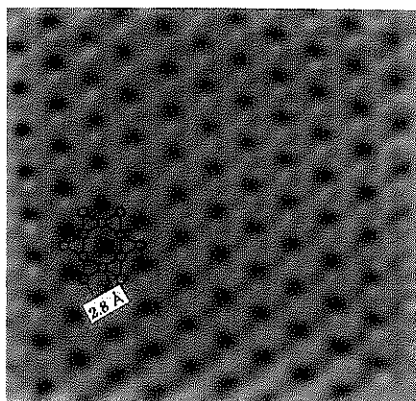


図10 タルクの劈開面のAFM像(濃淡図)

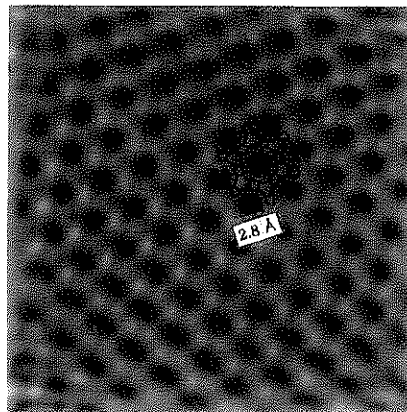
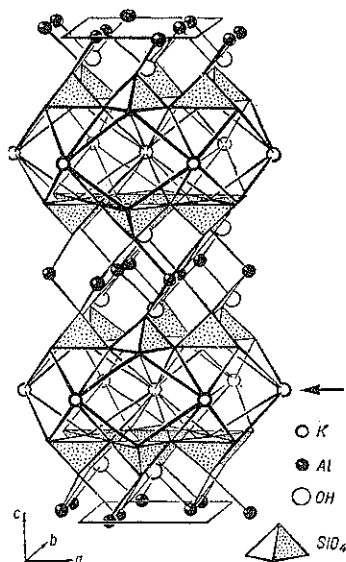


図12 白雲母の劈開面のAFM(タルクパターン)像(濃淡図)(アルゴン雰囲気中)

図11 白雲母の結晶構造(立体的)³¹⁾
矢印は劈開の生じる場

表面の3個の O^{2-} イオンが、十分な分解能をもって観察されたと考えられる。後者(図13)では、輝点が $5.2\text{\AA}$ の間隔にて六方晶系状に配列している。これは、劈開面に K^+ イオンが残存している場合の像であろうと考えられる。このように、同一実験下にて、劈開面の二つの状態が観察することができた。

これまでになされた研究では、Drake³²⁾らは、水中にて白雲母表面のAFM観察を行い、図14に示すAFM像を得ている。そして、この像を「黒色部の孔を白色部の原子六員環が取り巻いている」ものと述べているが、 O^{2-} イオンの個々の配列はまったく見えていない。また、Garnaes³³⁾らは、雲母が風化作用を受けて微粒子化した雲母粘土物質であるイライトの場合に、同様のAFM像

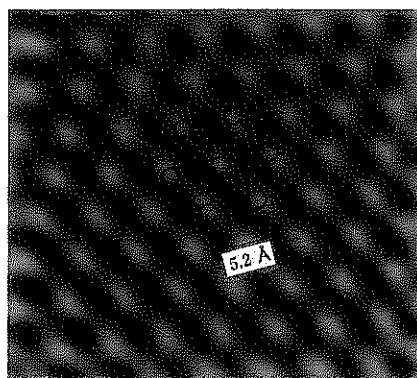
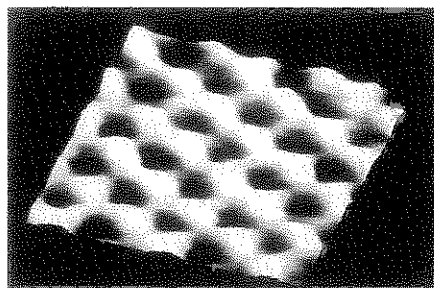


図13 白雲母の劈開面のAFM像(Kパターン)(濃淡図)(アルゴン雰囲気中)

図14 雲母の劈開面のAFM像(水溶液中)³²⁾

を観察している。これらの結果は、漠然とであるが「ケイ酸四面体の六員環」を観察したものといえよう。

他方、池宮³⁴⁾らは空気中で劈開した金雲母について、 $5.3\text{\AA}$ の間隔をもった輝点が六方晶系状に配列しているAFM像を観察している。そして、この像は「 K^+ イオンまたは酸素原子3個が分離されずに集団となって見えている」ものと解釈している。この像は「 K^+ イオン像であ

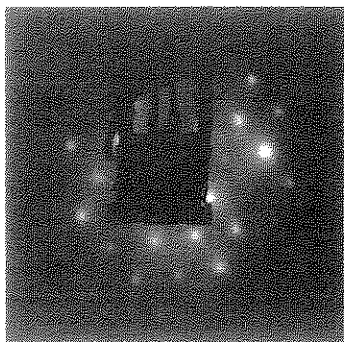


図 15 白雲母の劈開面の LEED パターン (155V)
(アルゴン雰囲気中劈開)

ろう」という考えは理解できる。しかし、酸素原子 (O^{2-} イオンであろう) 3 個が集団となって 1 個の輝点になり、それが $5.3\text{\AA}$ の間隔で配列する像を形成するには、「ケイ酸四面体の六員環」において、この O^{2-} イオン 3 個の集団化が、六員環の一つ置きに生ずることが必要である。なぜ、一つ置きに生ずるのか、という問題が残る。

(3) LEED パターン

AFM 像を観察した試料を使用して、アルゴン気中で劈開し、 10^{-5}Pa にて観察した白雲母の LEED パターンを図 15 に示す。このパターンから、輝点は六方晶系に配列しており、その輝点間隔から求まる単位格子の長さは $5.2\text{\AA}$ となる。

前記した「ケイ酸四面体の六員環」構造でも、「 K^+ イオンの六方晶系」構造でも、LEED パターンにおける単位格子は同一となる。それゆえ、図 15 の LEED パターンが観察されたことは、白雲母の劈開面は、「ケイ酸四面体が六員環状に配列している」か、「 K^+ イオンが $5.2\text{\AA}$ 間隔で六方格子に配列している」かのいずれかであり、それ以外ではないことを示唆している。このような LEED パターンとその解釈は、AFM の観察結果とよく合致している。

5.4 金雲母

ロシア共和国バイカル産出の天然産金雲母について、AFM と LEED の観察を行った。得られた結果は、上述の白雲母についての結果とほとんど同じである。

6. ま と め

半金属である V 族元素 (As, Sb, Bi) と VI 族元素 (Te), 半導体であるグラファイトおよび絶縁体であるフィロシリケート (タルク, 白雲母) の劈開面の STM, AFM, LEED による実験的研究について現状をまとめた。そして、結論としていえるのは、層状物質の表面の研究には、吸着が生じない環境下にて試料を作成し、観察を

行うことが重要であること、と実験条件を吟味すれば STM, AFM は ultramicroscope としてすばらしい機能を示すということである。なお、紙面の関係上、炭素関係では C_{60} 、マイクロホン・カーボンについて、またフィロシリケートでは緑泥石、ブルーサイト、真珠雲母などについて言及できなかった。これらについては、近く発表する原著論文を参照されたい。

謝 辞

本稿にまとめた研究結果は、本学大学院工学研究科の院生である原田祐一郎、笠島雅士、高橋宜博、佐々木剛、北村陽一郎、野口峰男の諸君の努力に負うところ大である。また、鉱物学関係で k. k. 鉱物科学研究所堀秀道所長にいろいろ助言をいただいた。筆者らは上記の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) D. M. Young and A. D. Crowell : "Physical Adsorption of Gases" (Butterworth, London, 1962) ; 高石哲男, 古山昌三 訳 : "ガスの物理吸着" (産業図書, 1966) p. 26.
- 2) J. H. de Boer : "The Dynamical Character of Adsorption (2nd ed.)", (Oxford, 1968) p. 34.
- 3) J. J. Bikerman : "Physical Surfaces" (Academic Press, 1970) p. 341.
- 4) S. Brunauer : "The Adsorption of Gases and Vapors" vol. 1, Physical Adsorption (Princeton University Press, 1945) p. 226~234.
- 5) 有井発己雄 : "固体による気体の吸着" (盈科舎, 東京, 1944) p. 211.
- 6) S. Brunauer : "The Adsorption of Gases and Vapors" Vol. 1, Physical Adsorption (Princeton University Press, 1945) p. 209.
- 7) 杉田利男, 高橋宜博, 吉田 巖 : 日本結晶学会誌 **35**, 107 (1993).
- 8) 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂 : "鉱物学" (岩波書店, 1975) p. 395.
- 9) Introduction to Japanese Minerals, (ed. by Editorial Committee for "Introduction to Japanese Minerals" Organizing IMA-IOIGOD Meeting, 1970) (Geological Survey of Japan, 1970) p. 141.
- 10) B. Manson and L. G. Berry : "Elements of Mineralogy" (W. H. Freeman and Co., 1968) p. 213.
- 11) J. D. Smith : "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. 2, ed. by J. C. Bailar (Pergamon Press, 1975) p. 549.
- 12) R. W. G. Wykoff : "Crystal Structure" Vol. 1 (Interscience, 1960) P. 36.
- 13) G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll and E. Tosatti : Europhys. Lett. **1**, 31 (1986).

- 14) T. R. Albrecht and C. F. Quate : J. Appl. Phys. **62**, 2599 (1987).
- 15) H. A. Mizes : Phys. Rev. **B36**, 4491 (1987).
- 16) E. Ganz, K. Sattler and J. Clark : J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 419 (1988).
- 17) D. Tomanek, S. G. Lonie, H. Jonathon Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz and J. Clark : Phys. Rev. **B35**, 7790 (1987).
- 18) 杉田, 吉田 他 : アルゴン雰囲気中で劈開した天然産及び人工グラファイトの (0001) 劈開面の STM 像 (投稿準備中)
- 19) 吉田, 杉田 他 : アルゴン雰囲気中で劈開した天然産及び人工グラファイトの (0001) 劈開面への酸素吸着の STM による研究 (投稿準備中)
- 20) O. Marti, B. Drake and P. K. Hansma : Appl. Phys. Lett. **51**, 484 (1987).
- 21) G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht and C. F. Quate : Europhys. Lett. **3**, 1281 (1987).
- 22) D. Tomanek and S. G. Louie : Phys. Rev. **B37**, 8327 (1988).
- 23) S. Gwo and C. K. Shin : Phys. Rev. **B47**, 13059 (1993).
- 24) 村上健司, 野村卓志, 矢後栄郎, 石川賢司, 萩野實, 山口 豪, 佐々木 彰 : 表面科学 **14**, 506 (1993).
- 25) 吉田, 杉田 他 : アルゴン雰囲気中で劈開した天然産及び人工グラファイトの (0001) 劈開面への酸素吸着の LEED による研究 (投稿準備中)
- 26) 石川達巧, 長沖通 : “新炭素工業” (近代編集社, 1980).
- 27) 杉田, 吉田 他 : フィロシリケート結晶面の AFM, LEED による研究 : タルク, 白雲母, 金雲母 (投稿準備中)
- 28) 杉田, 吉田 他 : フィロシリケート結晶面の AFM, LEED による研究 : 緑泥石, ブルーサイト (投稿準備中)
- 29) C. Klein, C. S. Hurlbut, Jr. : “Manual of Mineralogy (21st ed.) ; Systematic Mineralogy ; Part IV Silicates” (John Wiley & Sons, Inc.).
- 30) A. F. Wells : “Structural Inorganic Chemistry(5th ed.)” (Clarendon Press, Oxford) (1984) p. 1030.
- 31) A. S. Povarennykh : “Crystal Chemical Classification of Minerals Vol.1” (Prenum Press) (1972) p. 442.
- 32) B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Cannell, H. G. Hansma and P. K. Hansma : Science **243**, 1586 (1989).
- 33) J. Garnaes, H. Lindgreen, P. L. Hansen, S. A. C. Gould and P. K. Hansma : Ultramicroscopy **42-44**, 1428 (1992).
- 34) 池宮範人, 熊田哲哉, 原 茂太, 萩野和己 : 表面科学 **13**, 434 (1992).